

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-207842

(43)Date of publication of application : 17.08.1990

(51)Int.Cl.

B01J 23/46

B01D 53/36

B01J 37/02

(21)Application number : 01-029306

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 08.02.1989

(72)Inventor : ITOU HISANORI
MATSUMOTO SHINICHI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain superior catalytic performance even after longtime use at a high temp. by supporting Pt and Rh on a carrier coated with activated alumina with a gaseous mixture of a Pt compd. with an Rh compd.

CONSTITUTION: Pt and Rh are supported on a carrier coated with activated alumina with a gaseous mixture of a Pt compd. with an R compd. to obtain a catalyst for purification of exhaust gas. Since the Pt and Rh are supported in the form of the gaseous mixture, a solid soln. of Pt and Rh is easily formed, grain growth after long-time use is inhibited and the solubilization of the noble metals in the alumina is also inhibited. The noble metals are satisfactorily supported on the carrier through which exhaust gas flows, the purifying performance is enhanced and superior catalytic performance is maintained even after long-time use at a high temp.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-207842

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月17日

B 01 J 23/46
B 01 D 53/36
B 01 J 37/02

3 1 1 A
1 0 4 A
3 0 1 P

8017-4G
8516-4D
6939-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 排気ガス浄化用触媒の製造方法

⑯ 特 願 平1-29306

⑰ 出 願 平1(1989)2月8日

⑱ 発 明 者	伊 藤 寿 記	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本 伸 一	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑲ 出 願 人	トヨタ自動車株式会社	愛知県豊田市トヨタ町1番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 尊 優 美	外2名	

明細書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

活性アルミナをコートした担体に、白金化合物及びロジウム化合物の混合気体を用いて、白金及びロジウムを担持させることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、排気ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

(従来技術)

従来より、自動車排気ガス浄化用の触媒としては活性アルミナをコートした担体上に白金を担持した触媒が広く利用されている。そして、白金粒子を均一微細に担持することによって高性能の触媒を開発する努力がなされており、例えば、特公昭43-10049号公報にはジニトロジアンミン白金(Pt(NH₂)₂(NO₂)₂)水溶液を用い

て白金を担持する方法、また特公昭61-33620号公報にはジニトロジアンミン白金を硝酸水溶液に溶解し、熟成して得られる白金黒液を用いて白金を担持する方法が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記の方法によって得られる触媒は白金粒子が均一微細に担持されているため、低温域では高活性であるが、高温で長時間使用すると触媒性能の劣化が著しいという問題がある。

これは、高温で使用すると、活性アルミナ等に高分散担持された貴金属粒子の粒成長により活性点が減少することと、貴金属がアルミナに固溶することにより、活性が低下するためと考えられる。

従って、本発明は高温で長時間使用した場合でも優れた触媒性能を示す排気ガス浄化用触媒の製造方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するために、本発明の排気

ガス浄化用触媒の製造方法は、活性アルミナをコートした担体に、白金化合物及びロジウム化合物の混合気体を用いて、白金及びロジウムを担持させることを特徴とする。

白金化合物及びロジウム化合物としては、比較的低い温度、例えば 80 ~ 150 °C で気化する化合物を用いるのが好ましく、例えばフッ化白金及びフッ化ロジウム、(カーエチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)白金
 $(\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2)$ 及びビス(カーエチレン)(カーシクロペンタジエニル)ロジウム
 $(\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2)$ を使用する。

白金化合物及びロジウム化合物の混合気体による白金及びロジウムの担持は、該化合物を加熱して混合気体とした後、担体と接触させ、その後還元することにより行うことができる。例えばフッ化白金及びフッ化ロジウムを使用する場合、下記のように行われる。まず、該化合物をテフロンの容器に入れ、約 100 °C に温める。

これによりフッ化白金及びフッ化ロジウムは沸騰して気化する。次に、気化したフッ化白金及びフッ化ロジウムの混合気体を、予め窒素によってバージし、中を真空にしておいた活性アルミナをコートした担体の入っている容器に入れる。これにより、フッ化白金及びフッ化ロジウムと担体とが反応してフッ化白金及びフッ化ロジウムが担持される。そして、担持された担体を取り出して、水素中で還元処理を行うことにより、白金及びロジウムが担持された担体を得られる。担持に使用されるフッ化白金及びフッ化ロジウムの量は、作製すべき担体の容積が 1 ℓ である場合、フッ化白金は 0.05 ~ 8 g、フッ化ロジウムは 0.05 ~ 6 g とするのが好ましい。

(作用)

本発明の方法により製造された排気ガス浄化用触媒は、高温で長時間使用した際の耐久性が優れている。これは、白金及びロジウムの化合物を混合気体状態で担持するため、白金とロジウムとの固溶体が形成されやすく、このため、

耐久後の粒成長が抑制されること、並びに貴金属、即ち白金及びロジウムのアルミナへの固溶が抑制されることによると考えられる。また、担持を気体状態で行うため、排気ガスが流れる部分への担持が良好に行われ、浄化性能が向上する。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。本実施例において、部は全て重量部を表わす。

実施例 1:

アルミナ粉末 100 部に対して、アルミナ含有率 10% のアルミナゾル 70 部、40 重量% 硝酸アルミニウム水溶液 15 部、水 30 部を加えて攪拌し、コーティングスラリーとした。コージェライトで作ったモノリス状ハニカム担体を上記スラリーに浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き払った後、250 °C で 1 時間乾燥し、更に 700 °C で 1 時間焼成した。コート量は担体 1 ℓ 当たり 100 g である。

これにより製造された活性アルミナコートモノリス担体に、第 1 図に示す装置 1 を用いて白金及びロジウムを担持する。該装置 1 は、水温 100 °C の水浴 2 中にフラスコ 3 及びそれに接続された管 4 を浸漬してなり、管 4 には管 5、6 及び 7 が接続されている。フラスコ 3 内には、フッ化白金 9 及びフッ化ロジウム 10 を Pt/Rh 比が重量比で 5/1 になるように入れて混合し、管 4 内には上記で製造された活性アルミナコートモノリス担体 8 を収納し、管 4 は管 7 から導入される窒素ガスにより予めバージする。

まず、フラスコ 3 内のフッ化白金 9 及びフッ化ロジウム 10 を 100 °C に加熱してフッ化白金及びフッ化ロジウムの混合気体とし、該混合気体をフラスコ 3 から管 4 内へ導入して、フッ化白金及びフッ化ロジウムを担体に担持した。次に管 5 から管 4 内に水素を流して還元処理を行った。これにより、担体容積 1 ℓ 当たりそれぞれ 1.5 g の白金と 0.3 g のロジウムが担持された。得られた排気ガス浄化用触媒を触媒 A とする。

実施例2:

フッ化白金及びフッ化ロジウムの混合気体の代わりに、(カーエチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)白金($\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$)及びビス(カーエチレン)(カーシクロペンタジエニル)ロジウム($\text{Rh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)を用い、Pt/Rh比が重量比で5/1になるように混合し、150℃に加熱することにより製造された混合気体を使用すること以外は、実施例1と同様の方法により排気ガス浄化用触媒を製造した。これにより製造された触媒を触媒Bとする。

比較例1

貴金属担持溶液として、ジニトロジアンミン白金水溶液と塩化ロジウム水溶液を用い、下記の方法により排気ガス浄化用触媒を製造した。まず、実施例1と同様の方法により製造された活性アルミナがコートされたモノリス担体を、ジニトロジアンミン白金溶液に浸漬して1時間放置し、白金を担体1ℓ当たり1.5g担持し、担体を引き上げて余分な水を吹き払い、250℃で

1時間乾燥した。その後、塩化ロジウム水溶液に浸漬して1時間放置し、ロジウムを担体1ℓ当たり0.3g担持し、担体を引き上げて余分な水を吹き払い、250℃で1時間乾燥した。これにより製造された触媒を触媒Cとする。

試験例:

上記実施例1及び2並びに比較例で製造された触媒A、B及びCについて下記の条件で耐久試験を行った後、浄化率を測定することにより浄化性能を比較した。また、白金とロジウムとの固溶率及び担持された貴金属の平均粒径をX線回折により各々測定した。

入ガス温度: 900℃

空間速度(S.V.): 100,000 hr^{-1}

空燃比(A/F): 14.6

耐久時間: 100時間

評価条件は、入ガス温度 300℃及び400℃、 $\text{S.V.}=60,000\text{hr}^{-1}$ 、 $\text{A}/\text{F}=14.6$ である。結果を第1表に示す。

第1表

触媒	浄化率						固溶率 (%)	平均粒 径 (A)
	300℃			400℃				
	HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x		
A	77	75	72	91	88	90	31	230
B	75	74	71	90	87	88	29	240
C	56	52	52	85	87	86	24	270

第1表より明らかなように、実施例1及び2により製造された触媒A及びBでは、白金とロジウムの固溶率が高く、担持された貴金属の粒成長が抑えられているため、耐久後の浄化率が高く、従って、比較例により製造された触媒Cに比べて耐久性に優れている。

(発明の効果)

本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、白金化合物及びロジウム化合物を気体状態で担体に接触させて担持させるため、担持された貴金属の粒成長が抑制され、耐久性が著しく向上する。また、気体状態で担持することにより排

気ガスが流通する部分に良好に担持される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の方法に使用される装置を示す模式図である。

1…装置

8…担体

9…フッ化白金

10…フッ化ロジウム

特許出願人 トヨタ自動車株式会社

代理人(弁理士) 尊 優美

(ほか2名)



第 1 図

